

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-225761

(43)Date of publication of application : 04.10.1991

(51)Int.CI.

H01M 4/62

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 02-021136

(71)Applicant : BRIDGESTONE CORP

(22)Date of filing : 30.01.1990

(72)Inventor : OGINO TAKAO  
MASUDA YOSHITOMO  
WADA HIROAKI  
MIYAZAKI TADAOKI  
KAWAGOE TAKAHIRO

### (54) CYLINDRICAL LITHIUM SECONDARY BATTERY

#### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To improve cycle characteristic and high discharge property by using a carbon powder having specified particle size and compression electric ratio resistance and a conductive assistant forming a positive electrode sheet together with a positive electrode active material powder and a binder.

**CONSTITUTION:** In a secondary battery in which a spiral structure electrode in which a positive electrode and a negative electrode sheet containing lithium are spirally wound through a separator is received in a vessel, and a nonaqueous electrolyte containing lithium ion is interposed between the positive and negative electrodes, a carbon powder having an arithmetic mean particle size less than 30nm, a linkage structure diameter less than 100nm, and a compression electric ratio resistance less than 0.3Ù.cm at 50kg/cm<sup>2</sup> compression pressure is used as a conductive assistant forming the positive electrode sheet, whereby a cylindrical lithium secondary battery having enhanced battery characteristics such as cycle characteristic and high discharge property can be obtained.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報 (A)

平3-225761

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>H 01 M 4/62  
4/02  
10/40

識別記号

序内整理番号

Z 8222-5H  
C 8939-5H  
Z 8939-5H

⑭ 公開 平成3年(1991)10月4日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 円筒形リチウム二次電池

⑯ 特願 平2-21136

⑰ 出願 平2(1990)1月30日

⑱ 発明者	荻野 隆夫	埼玉県所沢市北原町870-5-907
⑲ 発明者	増田 善友	東京都立川市高松町1-2-9-202
⑳ 発明者	和田 宏明	神奈川県川崎市多摩区中野島2092
㉑ 発明者	宮崎 忠昭	東京都東大和市立野3丁目1293-10
㉒ 発明者	川越 隆博	埼玉県所沢市青葉台1302-57
㉓ 出願人	株式会社ブリヂストン	東京都中央区京橋1丁目10番1号
㉔ 代理人	弁理士 小島 隆司	外1名

## 明細書

## 1. 発明の名称

円筒形リチウム二次電池

## 2. 特許請求の範囲

1. 正極シートとリチウムを含む負極シートとがセパレーターを介して巻かれたスパイラル構造電極を電池容器内に収容し、この正負極間にリチウムイオンを含む非水電解液を介在させてなる円筒形リチウム二次電池において、上記正極シートが正極活性物質粉末と導電助剤及び結着剤とから形成されたもので、しかも導電助剤として算術平均粒径が30nm以下、連鎖構造径が100nm以下で、かつ圧縮圧50kg/cm<sup>2</sup>のときの圧縮電気比抵抗が0.3Ω·cm以下のカーボン粉末を用いたものであることを特徴とする円筒形リチウム二次電池。

## 3. 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

本発明は、リチウムを負極材料とする円筒形リチウム二次電池に関し、更に詳述すると高放電容

量を示し充放電特性、高率放電特性に優れたスパイラル構造電極を有する円筒形リチウム二次電池に関する。

## (従来の技術)

近年、リチウム等のアルカリ金属を負極活性物質に用いた非水電解質電池は、高電圧、高エネルギー密度で優れた自己放電性を示すことから注目されており、更にこれらを充放電可能とした二次電池、特に円筒形とした高容量二次電池は、ポータブル機器等、各種のエレクトロニクス機器の主電源用途として期待されている。

従来、円筒形電池においては大きな放電電流を取り出せるように薄板状の正極板と負極板とをセパレーターを介してスパイラル上に形成し、電池反応にあずかる電極表面積を広くした構造が好ましく採用されており、特にリチウム二次電池のように充放電に伴ってリチウムイオンが可逆的に移動するような反応機構の場合、単位面積当たりの電流値、即ちイオンの移動量が少ないほうがハイレートな放電ができ、しかも充電時の電流密度を低

減できるので良好な充放電サイクル特性が得られる。このためスパイラル構造を取ることは円筒形リチウム電池の二次電池化を達成するためには、欠くことの出来ない条件の一つである。

ところで、従来この種の非水電解質電池の正極板としては、活性物質粉末それ自身は導電性の低いものが多いので、一般的にはこれに導電助剤を添加し、さらに接着剤を混合後、混練し、シート状にしたものをエキスピンドメタルやステンレス箔を集電体として一体化したものを用いている。そして、正極活性物質を放電反応に効率的に活用するためには、集電体と活性物質間の導通を確実に確保すること、即ちそこに含まれる導電助剤の特性が重要になる。とくに高電流放電時には、正極板内の抵抗が放電電圧の低下として現れ、ある電圧以上の放電容量を問題にするときにはそれが減じることになる。

従来、このような正極板の作製に用いられる導電助剤としては、カーボン粉末が用いられることが多く、特に一次電池においてはアセチレンプラ

ックや黒鉛粉末が多用されている。

(発明が解決しようとする課題)

ところが、上記正極板における各構成剤の配合、特にカーボン種に関し本発明者らが種々検討を加えたところ、以下の問題点が存在することが明らかになった。

従来、上記正極板を作製する場合、各構成剤の配合量は、導電助剤が活性物質100部(重量部、以下同じ)に対して5-15部、また接着剤は5-10部とすることが一般的であり、このような正極板は、放電のみ行なう一次電池の場合は十分活性物質の持つ能力を発揮し得るものである。ところが、充放電を繰り返す二次電池においては、放電時にはシリカイオンが活性物質中に取り込まれ、また充電時には逆に離脱し、即ち活性物質は充放電に合わせて膨張・収縮を繰り返すことになり、活性物質-カーボン間のコンタクトが損なわれ易くなる傾向がある。特に円筒形電池の場合はコイン形のものに比較して極材が膨張しやすい。このような場合、導電助剤の特性は、電池性能に大きな影響を与える。

ことになる。

従って、活性物質の変化に十分追随でき、かつ若干コンタクトが損なわっても接触抵抗が大きくならないようなそれ自身の固有抵抗の小さな導電助剤を使用することにより、円筒形リチウム二次電池のサイクル特性や高率放電性を向上させることができると考えられ、このような観点からその電池性能を向上させた円筒形リチウム二次電池の開発が望まれる。

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、正極中の導電助剤を適正化したことにより、サイクル特性、高率放電性等の電池性能が向上した円筒形リチウム二次電池を提供することを目的とする。  
(課題を解決するための手段及び作用)

本発明は、上記目的を達成するため、正極シートとリチウムを含む負極シートがセパレーターを介して渦巻状に巻かれたスパイラル構造電極を電池容器内に収容し、この正負極間にリチウムイオンを含む非水電解液を介在させてなる円筒形リチウム二次電池において、上記正極シートが正極活

性物質粉末と導電助剤及び接着剤とから形成されたもので、しかも導電助剤として算術平均粒径が30μm以下、連鎖構造径が100nm以下で、かつ圧縮圧50kg/cm<sup>2</sup>のときの圧縮電気比抵抗が0.3Ω·cm以下のカーボン粉末を用いたものであることを特徴とする円筒形リチウム二次電池を提供する。

即ち、本発明者は、正極シートの製造において、粉体混合後の活性物質へのカーボンの被覆・接触状態や合剤中の初期及び充放電後の形態をミクロに観察することにより、二次電池用の導電助剤として好適なカーボン粉末は、粒径ができる限り細かく、連鎖構造は発達してなく、かつカーボン自身の固有抵抗もできるだけ低いものが望ましいことを見い出した。そこで、導電助剤として最適なカーボン粉末を具体的に規定すべく、観察検討を重ねた結果、算術平均粒径が30μm以下、連鎖構造径が100nm以下で、かつ圧縮圧50kg/cm<sup>2</sup>のときの圧縮電気比抵抗が0.3Ω·cm以下のものが好ましく、このようなカーボン粉末を接着剤と共に

活物質に添加し、正極シートを形成すると共に、該正極シートとリチウムを含む負極シートとでスパイラル構造電極を構成し、正負極両シート間にリチウムイオンを含む非水電解液を介在させることにより、サイクル特性、高率放電性の優れた円筒形リチウム二次電池が得られることを見い出し、本発明を完成したものである。

ここで、従来導電剤として用いられているアセチレンブラックは、高導電性であるが、粒径は約50nmとやや大きく、また連鎖構造径は約500nmと非常に発達した構造を形成しているために、活物質とともに配合されたときには、活物質周囲を効率よく覆うことが困難であり、このため活物質の充放電にともなう変化に追随できず、両者間の接触抵抗が大きくなり、良好なサイクル特性が達成できない。また、黒鉛粉末は連鎖構造を組んでいないが、粒径が小さなものを用いたとしても数ミクロン以上もあり、活物質の粒径と殆ど差がないために良好にコクタクトを取ることが困難であり、この場合もサイクルに伴う容量低下が大きくなる。

そこで、上記正極活物質としては、特に制限されず、リチウム二次電池の正極活物質となり得るものであればよく、具体的には、 $V_2O_3$ 、 $V_6O_{13}$ 、 $LiV_3O_8$ 、 $MnO_2$ 、 $MoO_3$ 等の金属酸化物、 $TiS_2$ 、 $MoS_2$ 等の金属硫化物、ポリアニリン等の導電性ポリマー等を使用することができる。

この正極活物質に上記カーボン粉末、結着剤を添加し、有機溶媒で混練した後、ロールで圧延するなどの方法により正極シートを作製することができる。この場合、結着剤としては、結着効果があり耐溶媒性があればいずれの物質でも構わないが、とくにポリテトラフルオロエチレン粉末を用いるのが好ましい。また、導電助剤の配合量は、活物質粉末100部（重量部、以下同じ）に対して5～25部、特に10～15部とすることが好ましく、結着剤の配合量は2～20部、特に5～10部とすることが好ましい。

なお、上記カーボン粉末のより好ましい算術平均粒径、連鎖構造径及び圧縮電気比抵抗の範囲は、

これに対して、本発明で用いる上記カーボン粉末は、粒径が小さく、カーボン自身の抵抗も低く、かつ連鎖構造径の比較的短いカーボン種であれば活物質の変化にも容易に追随可能で優れた導通性を確保でき、結果として良好なサイクル特性及び高率放電特性がもたらされるのである。特に、連鎖構造径が短いので活物質との混合時にカーボン粒子がうまく活物質表面に埋め込まれるように付着でき、これがサイクルに伴う導通劣化を抑制する効果を發揮すると考えられる。

以下、本発明につき更に詳しく説明する。

本発明の円筒形リチウム二次電池は、上述したように正極活物質に算術平均粒径が30nm以下、連鎖構造径が100nm以下で、かつ圧縮圧50kg/cm<sup>2</sup>のときの圧縮電気比抵抗が0.3Ω·cm以下のカーボン粉末を導電助剤として結着剤と共に添加して形成した正極シートと、リチウムを含む負極シートとでスパイラル構造電極を構成し、この正負極シート間にリチウムイオンを含む非水電解液

それぞれ5～20nm、40～80nm及び0.05～0.2Ω·cmである。

負極シートとしては、リチウムを含むものであるが具体的には、リチウム金属、リチウムとアルミニウム、インジウム、錫、鉛、ビスマス、カドミウム、亜鉛等との合金などを挙げることができる。これらの中では特にリチウム金属、リチウム-アルミニウム合金が好適に用いられる。

本発明においては、上記正極シートと負極シートとをセパレーターを介して重ね合わせ、巻き芯等に溝巻き状に巻き上げ、スパイラル構造電極を構成するが、この場合正・負極シート間に介装されるセパレーターとしては、両極シートの接触を確実に防止し得、かつ電解液を通したり含んだりできる材料、例えばポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレンやポリエチレン等の合成樹脂製の不織布、織布多孔体や網などを挙げることができるが、特に厚さ20～50μm程度のポリプロピレンまたはポリエチレン製の微孔性フィルムが好ましく用いられる。

上記正・負極間に介在させる非水電解液としては、リチウムイオンを含むものであり、このリチウムイオン源としては、リチウム塩、特にLiClO<sub>4</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiC<sub>6</sub>P<sub>9</sub>SO<sub>3</sub>、及びLiAsF<sub>6</sub>から選ばれた1種または2種以上が好適であり、これらの電解質は、通常溶媒により溶解された状態で使用される。この場合、特に限定されるものではないが、プロピレンカーボネート、テトラヒドロフラン、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメトキシエタン、タープチロラクトン、ジオキソラン、ブチレンカーボネート及びジメテルホルムアミドから選ばれた1種または2種以上の有機溶媒が好適である。

なお、本発明電池のその他の構成部材としては、通常使用されているものを用いることができる。

#### (発明の効果)

本発明の円筒形リチウム二次電池は、正極中の導電助剤を適正化したことにより、サイクル特性、高率放電性等の電池性能が向上したものである。

以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体

表 1 第

導電助剤		力一ポン性	算術平均粒径	連鎖構造径	圧縮電気比*	抵抗( $50\text{kg/cm}^2$ 時)
実施例	高導電性 カーボン 粉	19 nm	70 nm	0.18 Ω cm	"	"
比較例	アセチレン ブラック	42 "	550 "	0.23	"	"
	微粒 黒鉛	2500 "	—	0.02	"	"
	カーボン 粒径 一ポルカ 粉	20 "	110 "	0.65	"	"

的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。

### (实施例、比较例)

化学式  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  で示されるバナジウム酸化物を正極活性物質に用い、これに第1表に示した導電助剤を  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  100部（重量部、以下同じ）に対して10部、テフロンバインダーを結着剤として10部添加して有機溶媒で混練した後、ロール圧延により厚み 100  $\mu\text{m}$ 、幅 40 mm の薄層状の正極シートを4種類作製した。

次に、 $25\text{ }\mu\text{m}$ の軟質アルミニウム箔を集電体とし、2枚の上記正極シートにより該集電体を挟み込み、これに $25\text{ }\mu\text{m}$ 厚のポリプロピレン製の微孔性フィルムよりなるセパレーターを介して厚さ $150\text{ }\mu\text{m}$ のリチウム金属箔を重ね合わせて巻き上げ、スパイラル構造電極を作製した。この時、正極シートの寸法は幅 $40\text{ mm}$ 、長さ $260\text{ mm}$ であった。

このスパイクル構造電極を単3形容器に収容し、プロピレンカーボネットとエチレンカーボネットとを混合した溶媒（混合比1:1）に1モル/LのLiPF<sub>6</sub>を溶解してなる電解液を容器に注入して封口し、4種類の単3形リチウム二次電池を組み立てた。

上記の如く作製した4種類の電池につき、下記方法により高率放電性（放電容量の電流依存性）、及び充放電サイクル性能を評価した。結果を第2表に示す。

### 高率放電性（放電容量の電流依存性）

30サイクルの充放電を行い、3.0Vまで充電

した後、まず100mAで放電し、再度充電し引続き750mAで放電した。実施例及び比較例の両者に対し各々電池5本づつの評価を行ない、各電流値での放電容量、そして750mA時の100mA時に対する容量保持率を求めた。

#### 充放電サイクル性能

上限電圧3.0V、下限電圧2.0V、放電電流150mA、充電電流60mAの条件で100サイクルまで充放電を繰り返し、その時点での初期に対する容量保持率を調べ、電池5本の平均値で示した。

第2表

電池番号	高率放電性		充放電サイクル性		実施例	比較例
	100mA	750mA	750mA/100mA 倍率	初期 100サイクル 保持率		
1 高率性 高容量性 カーボン	760 mAh	654 mAh	%	738 682	53	84
2 アセチレン ブラック	738	576	%	746 597	60	76
3 低活性 黒鉛	742	549	%	745 585	75	84
4 カーボン カーボン	755	596	%	756 635	63	84

第2表に示した如く、実施例の電池は750mAで非常に高い放電容量が得られており、優れた高率放電性が確認できる。また、サイクル性能においても、比較例のものに対し非常に優れた保持率を示すことが確認された。

出願人 株式会社 ブリヂストン  
代理人 小島 隆司 (他1名)